

## アルコール単分子膜に覆われた気液界面における

## 物質輸送のダイナミクス

(東北大院・理) ○坂口俊, 森田明弘

【序】水の蒸発という現象は非常に身近なものであり、19世紀から様々な研究がされてきた。特に、Langmuir膜のような単分子膜が覆っている界面からの水の蒸発速度は、多くの研究結果が報告されている。20世紀前半には、界面を覆っている直鎖アルコールの炭素鎖数  $n$  が  $12 < n < 22$  の範囲で増加すると、水の蒸発速度が指数関数的に減少することが示されていた。例えば、 $n=16$  の界面の場合、蒸発速度を 20000 倍近く抑えることができる。2000年に入って、従来の方法では測定することが出来なかった  $n < 6$  の直鎖アルコールが存在する界面での水の蒸発速度が、硫酸水溶液を用いた真空系の実験によって測定できるようになった。その結果は  $n=4$  界面の場合、蒸発速度にほとんど影響を及ぼさず、 $n=6$  界面の場合僅かな変化が現れたが、長鎖の実験とは対応のつかない結果となった<sup>1,2</sup>。硫酸水溶液は、界面に対してプロトン化アルコール分子の存在比を変化させるという影響を与えている。これまでの実験結果をまとめると

① アルコール鎖の長さの変化が水の蒸発速度に与える影響

② 界面に存在するプロトン化アルコールが水の蒸発速度に与える影響

によって、全く違う蒸発に関するダイナミクスが働いていることが想像される。これらの表面活性分子からの影響を Molecular Dynamics (MD) を通して統一的に理解することが本研究の目的である。

【方法論】蒸発速度を計算するためには、MD では気相側からの水分子の取り込みの過程を計算すればよい。これは、平衡状態において取り込まれる水分子の粒子数と蒸発する水分子の数が等しくなることに由来する。そして取り込み確率  $\alpha$  (= 液相に取り込まれた粒子数 / 界面に衝突した粒子数) が界面の蒸発速度を決定する物理量となりこれを実験結果と比較していく。しかしながら現段階の計算機の性能では単分子膜を透過するような比較的長時間のダイナミクスを MD を用いてサンプリングすることは難しい。さらに、トラジェクトリのみを解析しても、物理的にどのような要因が蒸発速度に重要かを理解することは困難である。そこで透過する水分子のみに着目すれば、その運動は Langevin 方程式に従うはずである。

$$m \frac{dv_z}{dt} = -\frac{\partial G(z)}{\partial z} - m\gamma(z)v(z) + R(z, t)$$

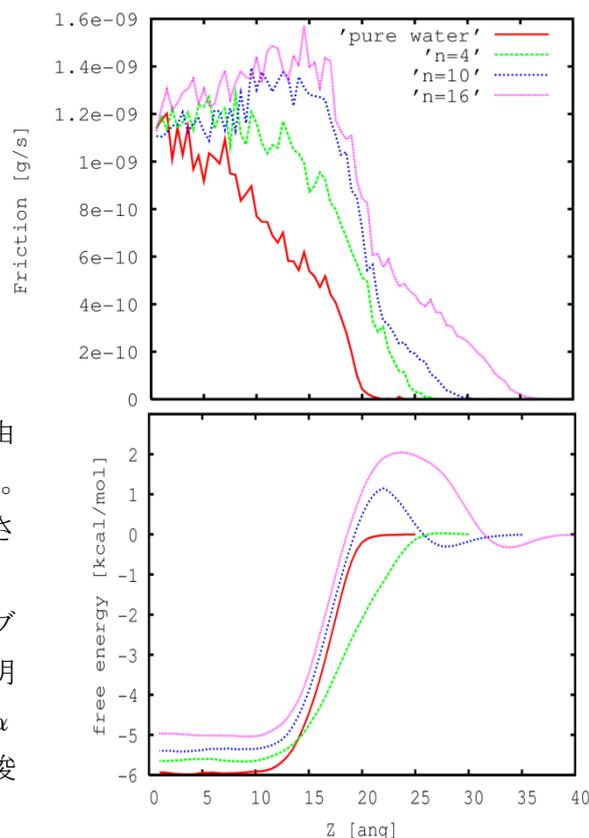
その中では、ほかの粒子からの相互作用はまとめて、「自由エネルギー曲面からの平均的な力」「粒子の速度に比例する摩擦力」「平均が 0 となるようなランダムな力」として理解される。この自由エネルギー曲面および摩擦係数を MD から計算する。

【シミュレーション概要】本研究は、古典的 MD の手法を用いて、実際に水表面に直鎖アルコールの単分子膜を形成させ研究を行った。計算を行った系は計 6 種で、**i**:水のみ **ii**:水/1-Butanol **iii**:水/1-Decanol **iv**:水/1-Hexadecanol **v**:硫酸水溶液 **vi**:硫酸水溶液/1-butanol + protonated 1-butanol である。分子モデルとして、水分子は TIP4P モデル、アルコールは TraPPE-UA モデル<sup>3</sup>、硫酸イオンおよびオキソニウムイオンは石山らのモデル<sup>4</sup>、プロトン化ブタノールは自作したモデルを利用した。

【結果】序論で記した①,②の影響を確認するために、①では **i, ii, iii, iv** のシミュレーションの結果を、②では **ii, vi** の結果を主に比較した。右図は炭素鎖の長さを変化させた時の界面垂直方向の自由エネルギーおよび摩擦係数の変化をプロットしたのである。どちらのグラフの横軸もスラブの重心を 0 として、気相側の方向を正とした軸であり、上図がその位置に対応する摩擦係数、下図が自由エネルギー曲面である。

①の炭素鎖が伸びる過程において、それに伴い自由エネルギー曲面にバリアできることが確認された。これより、気相側からの水分子の取り込みが阻害されることが確認できる。

次に②に関しては、ブタノール界面とプロトン化ブタノールを含んだブタノール界面を比較すると、明らかにプロトン化ブタノールを含んだ界面での  $\alpha$  が大きいことが判明した。これは実験によって示唆されたプロトン化アルコール分子が表面に存在する場合に取り込み確率が上昇するという結果を再現している。当日は、実験結果とシミュレーション結果を比較しながら、それぞれの界面での水分子の取り込みのダイナミクスを解析する予定である。



n=4,10,16 の直鎖アルコールで覆われた水界面と pure な水界面での垂直方向での  
(上図)摩擦係数曲面  
(下図)自由エネルギー曲面

#### 【参考文献】

1. Lawrence, J. R.; Glass, S. V.; Nathanson, G. M. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 7449.
2. Glass, S. V.; Park, S.-C.; Nathanson, G. M. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 7593.
3. Chen, B.; Potoff, J. J.; Siepmann, J. I. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 3093.
4. Ishiyama, T.; Morita, A. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 13074.